



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 34 540 A 1**

⑥① Int. Cl.⁵:
A 01 N 59/26
A 01 N 59/20
C 04 B 35/00
A 61 K 6/06
A 61 L 27/00

⑳ Aktenzeichen: P 41 34 540.1
㉔ Anmeldetag: 18. 10. 91
㉕ Offenlegungstag: 23. 4. 92

DE 41 34 540 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
19.10.90 KR 90-16729

⑦① Anmelder:
Samwoo Far Infra-Red Ray Co., Ltd., Seoul/Soul, KR

⑦④ Vertreter:
von Fünér, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Kweon, Young-Joon, Seoul/Soul, KR

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Desinfizierende Keramikzusammensetzung

⑤⑦ Beschrieben wird ein leicht herzustellendes biokeramisches Material mit beständigen desinfizierenden Eigenschaften, das für den Menschen schädliche Schwermetalle einfängt und im FIR-Bereich mit positiver Wirkung auf Lebewesen strahlt.
Beispiele für zu diesem Zweck verwendete Ausgangsstoffe sind Erdalkalimetalle und Phosphor enthaltende Verbindungen wie granulierten Wirbelbratenknochen, fossiles Wirbelbratenmaterial, künstlicher Apatit, Calciumphosphaterz, Tricalciumphosphat, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wobei Calcium und Phosphor enthaltende Verbindungen besonders bevorzugt sind. Mit diesen Ausgangsstoffen erhält man durch Umsetzung mit Metallen mit desinfizierenden unschädlichen Eigenschaften wie Silber, Kupfer oder Zink ein desinfizierendes biokeramisches Material.

DE 41 34 540 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Keramikzusammensetzung mit antibakteriellen und/oder desinfizierenden Eigenschaften, insbesondere eine Keramikzusammensetzung, hergestellt durch Einbau desinfizierender Metalle wie Silber, Kupfer und Zink in eine Keramik durch Substituieren, sowie ein Polymer oder eine Tapete, hergestellt durch Einarbeitung einer geeigneten Menge der Keramikzusammensetzung.

Nachdem festgestellt worden war, daß Ionen von Metallen wie Silber, Kupfer und Zink desinfizierende Wirkung haben, wurden diese in Form organischer und/oder anorganischer Metallsalze als Desinfizierungsmittel verwendet. Außerdem ist bekannt, daß die Salze der erwähnten Metalle besonders ausgeprägte desinfizierende Wirkung auf *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, Bakterien der Gattung *Bacillus*, Schimmelpilze, Hautflechten hervorrufende Pilze, Vibriolen, Salmonellen und Karies erzeugende Bakterien ausüben.

Bisher wurden die erwähnten Metalle im flüssigen Zustand verwendet. So z. B. wurden Silberionen als Desinfizierungsmittel und/oder keimtötendes Mittel in Form einer Silbernitratlösung verwendet. Da jedoch in flüssigem Zustand schwierig zu arbeiten ist, keine beständige Wirkung erzielt wird und die Wärmebeständigkeit gering ist, ist die Verwendung der flüssigen Form zwangsläufig beschränkt.

Zur Lösung dieses Problems wurde in den FR-PS 10 61 158 und JP-PS 63-54 013 ein Verfahren zur Verwendung der erwähnten desinfizierenden Metalle in einem Metallzeolithen entwickelt. Dies erreicht man dadurch, daß man die Na-Ionen des Zeolithen durch Metallionen substituiert, da natürliche und/oder künstliche Zeolithe Ionenaustauscheigenschaften haben. Der auf diese Weise hergestellte Metallzeolith hat eine relativ höhere Wärmebeständigkeit sowie Dauerhaftigkeit.

Ein ernstzunehmendes Problem dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß die desinfizierenden Eigenschaften dadurch beeinträchtigt werden, daß während der Trocknung und Substitution ihre Porosität vermutlich vermindert wird. Ein weiteres Problem dieses Verfahrens besteht darin, daß es schwierig ist, die spezifische Oberfläche und den Molanteil an SiO_2 bzw. Al_2O_3 zu steuern. Ein weiteres Problem dieses Verfahrens besteht darin, daß bei Erreichung der Sättigung des Zeolithen, d. h. wenn er nicht weiter zu absorbieren vermag, eine Beeinträchtigung seiner Wirksamkeit unvermeidlich ist.

Ein weiteres ernstzunehmendes Problem dieses Verfahrens besteht in der geringen Verträglichkeit für Lebewesen.

Eine Aufgabe der Erfindung ist somit die Herstellung eines leicht zu produzierenden keramischen Materials mit beständigen desinfizierenden Eigenschaften, das für den menschlichen Körper schädliche Schwermetalle einfängt und im FIR-Bereich strahlt, was einen positiven Einfluß auf Lebewesen ausübt.

Diese Aufgaben können dadurch gelöst werden, daß man ein Material, das durch Verbrennung von Knochen von Vertebraten wie Rindern, Schweinen usw. oder einer phosphorhaltigen Verbindung und eines Erdalkalimetalls wie künstlicher Apatit als Ausgangsstoff verwendet und diesen Grundstoff mit Metallen mit desinfizierenden und unschädlichen Eigenschaften wie Silber, Kupfer oder Zink umsetzt.

Beispiele für die Ausgangsstoffe, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Erdalkalimetalle und Phosphor enthaltende Verbindungen wie bei hoher Temperatur verbrannte granulierten Vertebratenknochen oder Crustaceen, fossiles Vertebratenmaterial, künstlicher Apatit, Calciumphosphaterz, Tricalciumphosphat (TCP), $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Calcium und Phosphor enthaltende Verbindungen sind jedoch besonders vorzuziehen, da sie auf schädliche Bakterien desinfizierend wirken und außerdem für den menschlichen Körper wertvolle Bakterien aktivieren. Demgegenüber haben Barium oder Magnesium enthaltende Verbindungen den Nachteil, daß sie sich in Wasser leicht lösen.

Mit diesen Ausgangsstoffen kann durch Reaktion mit verschiedenen Arten von Metallen mit desinfizierenden und unschädlichen Eigenschaften wie Silber, Kupfer oder Zink das desinfizierende erfindungsgemäße keramische Material hergestellt werden. Da die Ionisierungstendenzen der beschriebenen Metalle (Silber, Kupfer und Zink) geringer sind als die der Erdalkalimetalle, wenn diese Metalle mit Erdalkalimetalle enthaltenden Verbindungen umgesetzt werden, ist eine Substitutionsreaktion zwischen diesen Metallen zu erwarten.

Die Menge dieser Metalle hängt von der Art der verwendeten Ausgangsstoffe ab. Wird Knochengranulat als Ausgangsstoff verwendet, liegt im Falle von Silber die geeignete Menge unter 25 Gew.-% des Trockengewichts des Ausgangsmaterials und bei 10 Gew.-%, wenn Kupfer oder Zink verwendet wird. Bei Überschreiten der angegebenen Menge können mehr Metallionen frei werden, als für den menschlichen Körper erforderlich sind, was einen negativen Einfluß auf diesen ausüben kann. Da außerdem der Anteil der Erdalkalimetalle, die nicht substituiert werden können, dann relativ klein wird, kann die Fähigkeit Schwermetalle einzufangen, was eines der Hauptziele der Erfindung ist, zu stark abgeschwächt werden.

Im Falle der Substitutionsreaktion zwischen den desinfizierenden Metallen und den Ausgangsstoffen entsprechend dem oben angegebenen Verhältnis können Keramikstoffe hergestellt werden, die aufgrund der desinfizierenden, durch Substitution eingebauten Metalle desinfizierende Eigenschaften haben. Außerdem können die Erdalkalimetalle, die nicht substituiert werden, für den Menschen schädliche Schwermetallionen wie Hg^{++} , Pb^{++} und Cd^{++} durch Substitution einfangen und schließlich noch schädliche Anionen wie Cl^- und F^- festhalten.

Beispiele für besonders bevorzugte Ausgangsstoffe für die Herstellung von Materialien für Behälter bzw. Verpackungsmaterial für Nahrungsmittel sind Ca und P enthaltende Verbindungen wie TCP, künstlicher Apatit oder $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Hauptanteil der Zusammensetzung von granulierten Wirbeltierknochen).

Künstlicher Apatit ist jedoch zu teuer und TCP hat eine geringere Verträglichkeit mit dem menschlichen Körper als Knochengranulat. Werden die Ausgangsstoffe für andere Zwecke als für Behälter zur Lagerung von Nahrungsmitteln und anderen in der Küche verwendeten Waren verwendet, kommen als solche auch TCP und Calciumphosphaterz in Frage.

Werden Wirbeltierknochen bei 1000°C verbrannt, verdampfen die meisten organischen und anorganischen

Substanzen, wobei der Rückstand ein poröses Material ergibt, das zur problemlosen Absorption von Verunreinigungen und Schwermetallen verwendet werden kann. Diese können somit die Aufnahme von Schwermetallen begünstigen. In sehr feiner Form granuliert (durchschnittliche Teilchengröße unter $0,2\text{ }\mu\text{m}$), weist das poröse Material eine spezifische Oberfläche von ca. $200\text{ m}^2/\text{g}$ auf. Da dieses Granulat im fernen Infrarotbereich strahlt, kann es zur Herstellung von FIR-Keramik verwendet werden.

Außerdem kann bei Verwendung von Ausgangsstoffen wie künstlichen Knochen oder Zähnen beim Menschen durch Zugabe einer entsprechenden Menge der angeführten desinfizierenden Metalle die Häufigkeit von Entzündungen kariöser Zähne nach einer Operation stark gesenkt werden. Zudem kann ein Nahrungsmittelbehälter, der aus Ausgangsstoffen hergestellt wurde, die ein Calciumsalz enthalten, wie z. B. das erwähnte Knochengranulat, zur Geschmacksverbesserung von Wasser oder Wein beitragen, da eine geringe Menge an Calciumionen ausgewaschen wird und diese dem menschlichen Körper zugeführt wird, wo sie unter Umständen in unzureichender Menge vorhanden sind.

Beispiel 1

Hergestellt werden 1000 g Knochenpulver durch Verbrennen von Rinderknochen bei 1000°C unter nachfolgender Granulierung zu feinem Pulver mit einem Teilchendurchmesser von $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Danach werden 33 g AgNO_3 in 1500 ml Wasser gelöst. Das Knochenpulver wird dann mit der erhaltenen Lösung gemischt und 2 Stunden lang bei 25°C gerührt. Nach der Ausfällung wird der flüssige Anteil entfernt, wonach man 5000 ml Wasser zugibt, eine Stunde lang rührt und den restlichen Flüssiganteil aufnimmt. Danach wird so lange gewaschen, bis bei Zugabe einiger Tropfen $0,1\text{ N HCl}$ zur Flüssigkeit kein weiterer weißer Niederschlag mehr erhalten wird. Schließlich fällt der Feststoff aus, wonach er mit Heißluft (100°C) getrocknet wird, wodurch man C1 erhält.

Beispiel 2

13 g CuSO_4 werden in 1500 ml Wasser gelöst. Danach mischt man 1000 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Knochenpulvers mit der erhaltenen Lösung, rührt das Gemisch 3 Stunden lang, wonach es ausfällt. Danach wird weitergewaschen, bis bei Zugabe einiger Tropfen $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ zum Flüssiganteil des Gemisches kein rötlichbraunes Reaktionsprodukt mehr festgestellt wird. Danach wird der Feststoff abgetrennt. Durch Trocknen des Feststoffes mit Heißluft bei 100°C erhält man C2.

Beispiel 3

11 g ZnCl_2 werden in 2000 ml Wasser gelöst. Danach mischt man 1000 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Knochenpulvers mit der erhaltenen Lösung, rührt das Gemisch 3 Stunden lang, wonach es ausfällt. Danach wird weitergewaschen, bis bei Zugabe einiger Tropfen $0,1\text{ N AgNO}_3$ kein weißer Niederschlag mehr festgestellt wird. Danach wird der Feststoff abgetrennt. Durch Trocknen des Feststoffes mit Heißluft bei 100°C erhält man C3.

Test 1

Man mischt die Substanzen C1, C2 und C3 jeweils mit Polypropylen bei einem Gewichtsanteil der 3 Substanzen von jeweils 2%. Mit diesen Gemischen werden durch Spritzguß bei 200°C 3 Nahrungsmittelbehälter hergestellt. Diesen wird jeweils ein Stück entnommen und als Probe verwendet (D1, D2 und D3).

Nachfolgend sind die FIR-Strahlungswerte für die Proben D1 bis D3, gemessen bei einer Wellenlänge von $10\text{ }\mu\text{m}$, angeführt.

Tabelle 1

	Probe D1	D2	D3
Strahlungswert	93	90	91

Test 2

C1, C2 und C3 werden jeweils mit einer üblichen Schlichte bei einem Gewichtsanteil der 3 Substanzen von jeweils 3% gemischt. Durch Schlichten jedes der Gemische stellt man 3 verschiedene Tapeten her. Diesen wird jeweils ein Stück entnommen und als Probe verwendet (E1, E2 und E3). Hergestellt wird auch eine Probe aus einer Tapete, die mit dem obigen Schlichtemittel allein hergestellt wurde. Sie wird als E4 bezeichnet.

Um die antibakteriellen Eigenschaften der Proben E1 bis E4 zu testen, werden diese in einen verdunkelten Raum mit einer relativen Feuchtigkeit von 90% einen halben Monat lang gehalten. Danach werden sämtliche Proben auf Schimmelbildung untersucht. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

	Probe E1	E2	E3	E4
Schimmelbildung	keine	geringe	keine	starke

Bei Probe E2 setzte die Schimmelbildung nach einem Zeitraum von etwas über 10 Tagen ein, stieg jedoch nicht an, während bei E4 die Schimmelbildung nach 7 Tagen begann und weiter zunahm. Bei E1 und E3 wurde während des gesamten Zeitraums von 15 Tagen keine Schimmelbildung festgestellt.

Patentansprüche

1. Desinfizierende keramische Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie hergestellt wurde durch Substituierung eines feinen Pulvers, gewonnen durch Granulierung einer ein Erdalkalimetall und Phosphor enthaltenden Verbindung, mit einem oder mehreren Metallen der Gruppe Silber, Kupfer und Zink.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Erdalkalimetall Calcium ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung durch Granulierung von bei relativ hoher Temperatur verbrannten Wirbeltierknochen gewonnen wurde.
4. Erzeugnis, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,1 bis 20 Gew.-% einer desinfizierenden keramischen Zusammensetzung, hergestellt durch Substituierung eines feinen Pulvers, gewonnen durch Granulierung einer ein Erdalkalimetall und Phosphor enthaltenden Verbindung mit einem oder mehreren Metallen der Gruppe Silber, Kupfer und Zink, enthält.
5. Erzeugnis nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Tapete, einen Nahrungsmittelbehälter oder einen künstlichen Knochen oder Zahn für medizinische Zwecke darstellt.